

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-219190

(43)Date of publication of application : 20.12.1983

---

(51)Int.Cl.

C07F 9/22

---

(21)Application number : 57-102436

(71)Applicant : OTSUKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.1982

(72)Inventor : SUZUE MASAYOSHI  
TADA YUJI

---

## (54) PHOSPHONITRILIC ESTERS AND ITS PREPARATION

### (57)Abstract:

NEW MATERIAL: Polyhydroxyphenyl phosphonitrilate bearing phenolic hydroxyls and containing substantially no polycondensation products and no residual active chlorine.

USE: Reactive intermediate, starting material for high molecular weight substances. It also gives to substances flame retardancy and heat resistance.

PREPARATION: At first, reaction phosphonitrile halide with a sodium or potassium salt of a monomethoxy phenol obtd. by protecting one hydroxyl of a dihydric phenol with methyl gives polymethoxyphenyl phosphonitrilate. Then, the product is made to react with a pyridine-hydrohalogenic acid salt to convert the methoxy groups into free hydroxyls.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—219190

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 F 9/22

識別記号

庁内整理番号  
7311—4H

⑭ 公開 昭和58年(1983)12月20日

発明の数 6  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑮ ホスホニトリル酸エステル類及びその製造法

⑯ 発明者 多田祐二

徳島市川内町加賀須野463番地  
大塚化学薬品株式会社徳島工場  
内

⑰ 特 願 昭57—102436

⑱ 出 願 昭57(1982)6月15日

⑲ 発明者 鈴江正義

徳島市川内町加賀須野463番地  
大塚化学薬品株式会社徳島工場  
内

⑳ 出 願 人 大塚化学薬品株式会社

大阪市東区豊後町10番地

㉑ 代理人 弁理士 田村巖

明 細 書

発明の名称 ホスホニトリル酸エステル類及び  
その製造法

特許請求の範囲

(1) 重縮合体及び残存活性塩素を実質上含有しないことを特徴とするフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸ポリヒドロキシフェニルエステル。

(2) ホスホニトリルハライドと2価フェノールの一方の水酸基がメチル基で保護されたモノメトキシフェノールのNa塩もしくはK塩を反応させてホスホニトリル酸ポリメトキシフェニルエステルを得たのちに、該エステルとビリジンハロゲン化水素酸塩を反応させてメトキシ基部分の水酸基に変換することを特徴とするフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸ポリヒドロキシフェニルエステルの製造法。

(3) 重縮合体及び残存活性塩素を実質上含有しない

いことを特徴とするフェノール性水酸基を部分的に有するホスホニトリル酸ポリヒドロキシフェニルエステル。

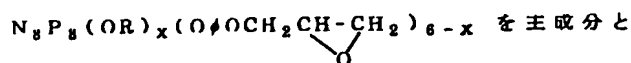
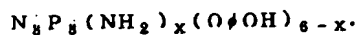
(4) ホスホニトリルハライドと等モルより少ない2価フェノールの一方の水酸基がメチル基で保護されたモノメトキシフェノールのNa塩もしくはK塩を反応させて未置換ハロゲンを有する部分置換ホスホニトリル酸ポリメトキシフェニルエステルを得たのちに、ROM (Rはアルカリ金属と反応性を有する活性水素基を有しない、アルキル基、ハロアルキル基、置換基を有し又は有しないアリール基、MはNa又はKを示す) で表わされるアルコール化合物、第1級アミン、第2級アミン、アンモニアのいずれかと反応させて部分的にメトキシフェニル基により置換されたホスホニトリル酸エステルを得、次いで該エステルとビリジンハロゲン化水素酸塩を反応させてメトキシ基部分の水酸基に変換する

ことを特徴とするフェノール性水酸基を部分的に有するホスホニトリル酸ポリヒドロキシフェニルエステルの製造法。

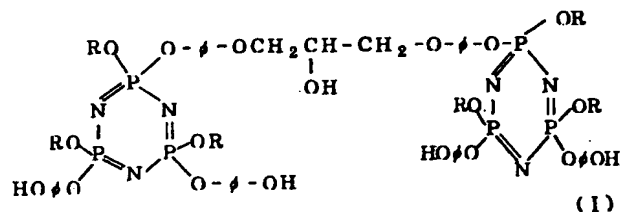
- (5) 残存活性塩基を実質上含有しないホスホニトリル酸ポリグリシジルオキシフェニルエステルと少量のポリホスホニトリル酸ポリグリシジルオキシフェニルエステルを含むエステル混合物。
- (6) 特許請求の範囲第1項及び第3項のフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸ポリヒドロキシフェニルエステルとエピクロロヒドリンとをアルカリの存在下に反応させることを特徴とするホスホニトリル酸ポリグリシジルオキシフェニルエステルと少量のポリホスホニトリル酸ポリグリシジルオキシフェニルエステルを含むエステル混合物の製造法。

#### 発明の詳細な説明

本発明は新規なホスホニトリル酸エステル類及びその製造法に関し、その目的とするところはフ



し、その1例として下記構造を有する重付加体を一部含む混合物



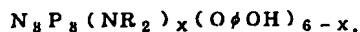
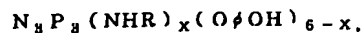
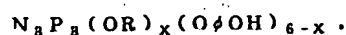
$N_3P_3(NHR)_x(O\phi OCH_2\underset{\text{O}}{\underset{|}{CH-CH_2}})_{6-x}$ を主成分とし、その1例として前記(1)式のOR基がNHR基である構造を有する重付加体を一部含む混合物

$N_3P_3(NR_2)_x(O\phi OCH_2\underset{\text{O}}{\underset{|}{CH-CH_2}})_{6-x}$ を主成分とし、その1例として前記(1)式のOR基がNR<sub>2</sub>基である構造を有する重付加体を一部含む混合物

$N_3P_3(NH_2)_x(O\phi OCH_2\underset{\text{O}}{\underset{|}{CH-CH_2}})_{6-x}$ を主成分とし、その1例として前記(1)式のOR基がNH<sub>2</sub>基

エノール性水酸基を有するホスホニトリル酸ポリヒドロキシフェニルエステルを高収率で得る製造法を提供することと、さらには該ホスホニトリル酸ポリヒドロキシフェニルエステルを用いてエポキシ基を有する新規なポリホスホニトリル酸エステル(ホスホニトリル酸ポリグリシジルオキシフェニルエステル及びポリホスホニトリル酸ポリグリシジルオキシフェニルエステルの混合物)を提供し、該エステルを高収率で得る製造法を提供することにある。

本発明にて製造し得るホスホニトリル酸エステル及びポリホスホニトリル酸エステルについてホスホニトリルハライドがヘキサクロロシクロトリホスホニトリルの場合について例記すると下記の如くである。



である構造を有する重付加体を一部含む混合物

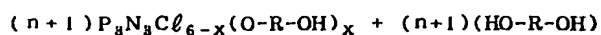
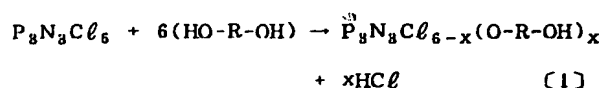
但し、Rはアルキル基又はアリール基、φはフェニル基を意味し、xは0 ≤ x ≤ 5の範囲の任意の数値である。

本発明により得られたフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸エステルは、その用途の1例として、その分子中にフェノール性水酸基に由来する活性水素を有することから、イソシアネート基、エポキシ基等との反応性を有し、またエポキシ基を有するポリホスホニトリル酸エステルもエポキシ基としての反応性を有することから、今後反応性中間体もしくは高分子原料として産業上非常に有効な化合物である。さらに本発明により得られた化合物を使用することにより、該化合物がリンと窒素を含んでいることから難燃性、耐熱性等の望ましい性質を付与するという効果をも併せ有している。

フェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸

エステルについては、①工業化学雑誌 Vol. 67, 版 9 P 1378 (1964) 横山正明らと②工業化学雑誌 Vol. 73, 版 6 P 1164 (1970) 奥橋朋弥らによる報告がある。

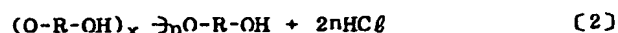
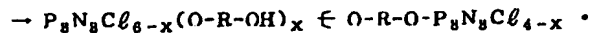
横山らによる報告によればフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸エステルは加熱溶融法により脱塩化水素反応を行なわせてヘキサクロシクロトリホスホニトリル(以下 3 P N C と記す)と 2 価フェノールとから得られるとされている。また同報告によれば 3 P N C と 2 価フェノールの仕込みモル比の相違により生成するホスホニトリル酸エステルの構造の相違が示されている。即ち 3 P N C に対して 2 価フェノールを大量に用いた場合(例えば 1 : 9)には下記 [1], [2] の如く反応が起るとされている。



認められない高重合物であり多くの有機溶媒に不溶である。

次に奥橋らによる報告によればフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸エステルは塩化ホスホニトリルとヒドロキノンナトリウム塩をただ単に不活性溶媒中で加熱反応しても脱食塩縮合反応はほとんど進行せず、触媒としてビリジン、ヨウ化ナトリウムを併用して用いた溶媒として 1, 1, 2, 2-テトラクロルエタンを用いた場合に最適条件で合成されたとになっている。またこの場合にも残存塩素は 7.4 % と高い値である。さらに重縮合体の構造については、横山らの提案している [2] の反応式に類似した重縮合体が得られているものと考えられる。

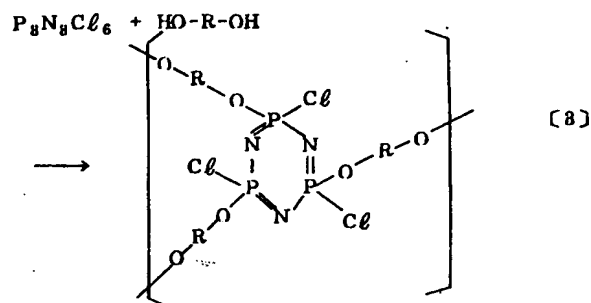
上記文献からも明らかな如く重縮合体を含まずまた活性塩素の完全に置換されたフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸エステルは 2 官能性であるヒドロキノンをを用いて合成することは不



但し、 $x < 8$ 、 $n < 10$  である。

また得られた重縮合物には塩素の含有量が少ないとされているがそれでも残存塩素は、2 価フェノールがヒドロキノンの場合でモル比 1 : 9 の場合でも 6.2 % と非常に高い値である。

さらに 3 P N C に対し 2 価フェノールのモル比が小さい場合即ち 3 P N C に対する部分置換体の合成では下記 [8] の如く反応が起るとされている。



また得られたエステルは残存水酸基のほとんど

可能である。

本発明者らは上記の認識のもとでヒドロキノンの如き 2 価フェノールの 2 官能性に基くホスホニトリルの重縮合体を全く含まず活性塩素も完全にアリロキシ置換されたフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸エステルの合成について鋭意研究した結果、2 価フェノールの方の水酸基をメトキシ化により保護した p-メトキシフェノール(ヒドロキノンモノメチルエーテル)の Na 塩又は K 塩と塩化ホスホニトリルとを反応させ、その後ビリジンハロゲン化水素酸塩との反応によりメチル保護基を除去し水酸基にすることで重縮合体を全く含まないフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸エステルが高収率で得られることを見出した。

さらに上記で得られたフェノール性水酸基を有するホスホニトリル酸エステルとエピクロルヒドリンとをアルカリの存在下に反応させる、いわゆ

る従来公知のエポキシ樹脂の合成手段を用いることによつてエポキシ基を有し、かつ重付加物の少ない新規なポリホスホニトリル酸エステルが高収率で得られることをも見い出した。

即ち本発明は、P-O- $\beta$ -O-P結合による重縮合体を全く含まず、活性塩基の残存しないフェノール性水酸基を有する新規なホスホニトリル酸エステルが高収率で得られること、更にはエポキシ基を有する新規なポリホスホニトリル酸エステルが高収率で得られることを見い出したことにより完成されたものである。

本発明に使用されるホスホニトリルハライドは特に限定されないが、例えば特開昭54-145894号公報または特開昭54-145895号公報に開示されている方法に従つて製造される8量体および4量体のホスファゼンオリゴマー混合物(重量比85:15~75:25)、あるいは大環状ホスファゼンオリゴマー $[(NPCl_2)_p]$ 、 $p:5\sim15$ 、縮状

びカリウム塩が使用出来るが、とりわけナトリウムのフェノラートまたは1,1,1-トリフルオロエチラートが耐熱性という物性上から好ましく、そのまま、またはアルコール溶液もしくはテトラヒドロフラン溶液等として加えられる。また用い得る第1級または第2級アミン化合物としては具体的に、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどが挙げられ、そのままで、または、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒等に溶解して加えられる。

ホスホニトリルハライドとモノメトキシフェノールのNa塩又はK塩との反応は、好ましくはベンゼン、トルエン、キシレン、エーテル、テトラヒドロフラン等の有機溶媒中にて、室温下の温度で約1~20時間、次いで反応を完結させるために使用した溶媒の還流温度で約1~3時間反応を

ホスファゼンオリゴマー $[(NPCl_2)_qPCl_4]^+$ 、 $q:3\sim15$ などが挙げられる。

また、2価フェノールの方の水酸基がメチル基で保護された化合物の例としては、p-メトキシフェノール、o-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール等が挙げられる。

また部分p-メトキシフェノキシ置換体の未置換塩基を完全に置換するために用いられるROM(Rはアルカリ金属と反応性を有する活性水酸基を有しない、アルキル基、ハロアルキル基、置換され又は置換されないアリール基、Mはナトリウム又はカリウムを示す)で表わされる化合物の好適な具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1,1,1-トリフルオロエタノール、オクタフルオロベンチルアルコール、フェノール、p-メチルフェノール、p-クロルフェノール、p-トリフルオロメチルフェノール等のナトリウム塩及

行なう。尚、反応態様としてはメトキシフェノキシ全置換体を得たい場合にはホスホニトリルハライド溶液を、部分メトキシフェノキシ置換体を得たい場合にはメトキシフェノールのNa塩又はK塩溶液を添加する方が好ましい結果を与える。

また部分メトキシフェノキシ置換体の未置換塩基を前記アルコラート化合物またはアミン化合物によつて置換する反応は室温ないし使用した溶媒の還流温度以下で約8~8時間の条件下で行なうのが好ましいが、アルコラート化合物を用いる場合、アルコラート溶液を室温下に添加し、次いで約1~5時間室温下で攪拌反応したのち、反応を完結させるために約50~100℃で約0.5~2時間反応させるのが好ましい。尚、この場合にはあらかじめメトキシフェノールのNa塩又はK塩とアルコラート化合物との混合溶液を調整しておき、該溶液中にホスホニトリルハライド溶液を滴下反応させても同様の結果を得ることが出来る。

また、アミン化合物を用いる場合にはアミン化合物の反応性及び物理的性質によつて適宜反応条件を選択して行なうことが好ましい。

次にメトキシフェノキシ置換基のメチル保護基の除去反応はメチル基1モルに対してビリジンハロゲン化水素酸塩を約2～20倍モル使用し、好ましくは約5～10倍モル使用して還流温度下で約1時間以内の反応時間とすることが好ましく、それ以上の反応時間を費すと反応生成物の分解による収率低下が起こる。上記ビリジンハロゲン化水素酸塩の例としては、ビリジン塩酸塩、ビリジン臭化水素酸塩等を挙げることができる。

次に第2の発明であるエポキシ基を有するホスホニトリル酸エステル合成の実施態様としては、従来公知のフェノール性水酸基を有する化合物とエピクロルヒドリンをアルカリの存在下に反応させるエポキシ樹脂合成法と同様である。本発明における好適な態様としては、ヒドロキシフェノキ

シを0.89g/分の速度で96分間にわたつて滴下すると同時に塩素ガス45.4gを0.47g/分の速度で96分間にわたつて供給した。三塩化りんおよび塩素ガスを供給した後、さらに144分間還流(132℃)を行つて反応を完結した。次いで吸引が過して未反応の塩化アンモニウムを除去し、母液を10～20mmHgの減圧下にて30～40℃でモノクロルベンゼンを留去して反応生成物70.4gを得た。該反応生成物の三塩化りんを基準とした収率は98.1%であつた。該反応生成物中より石油エーテルにより環状ホスファゼンオリゴマーを抽出した。石油エーテル留去後の環状ホスファゼンオリゴマーの収量は68.3gであつた。吸引が過により結晶性の3および4量体と油状の大環状ホスファゼンオリゴマーとを分離し、結晶性の3および4量体ホスファゼンオリゴマーを64.5g得た。

比較例1(工化誌Vol.78, No.6(1970)の合成例

シ置換体とエピクロルヒドリンと水との混合溶液を90～105℃に加温した後に適宜NaOHベレット又はNaOH水溶液等のアルカリを添加し、次いで同温度にて反応を約10分～2時間行なう。尚、この反応においては反応温度が高温かつ反応時間が長い程高分子量の重付加体が得られるので目的に応じてその反応態様を選択することが好ましい。

次に、参考例、実施例および比較例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 参考例1

還流冷却器、温度計、攪拌機、三塩化りん滴下器および塩素ガス吹き込み管を備えた1ℓのフラスコにモノクロルベンゼン500ml、塩化アンモニウム26.5g(0.68モル)および酸化亜鉛0.5gを仕込んで混合分散液を得た。該分散液を温度130℃に加熱し還流下で三塩化りん85.1

(参照による)

還流冷却器、温度計、攪拌機を備えた500mlのフラスコ中に8量体13.0g(0.112ユニットモル; NPCl<sub>2</sub>を1ユニットとする)と、ヒドロキノン88.8g(0.802モル)及び水酸化ナトリウム12.1g(0.802モル)よりあらかじめ合成したヒドロキノンナトリウム塩および触媒としてビリジン3.48g(0.044モル)とヨウ化ナトリウム1.65g(0.011モル)を加えて、1,1,2,2-テトラクロルエタン130ml中で146～148℃で20時間反応させた。アセトン可溶性の重縮合体22.7gを得た。得られた重縮合体の残存塩素量は8.2%であつた。

#### 実施例1

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた2ℓの4ツロフラスコに3PNCl16g(1ユニットモル)、テトラヒドロフラン200gを仕込んで溶液を得た。次に別に調整したp-メ

トキシフェノールのNa塩のテトラヒドロフラン溶液(p-メトキシフェノール297.9g(2.4モル)、ナトリウム50.6g(2.2g-atoms)、テトラヒドロフラン1200g)を攪拌しながら2時間かけて上記3PNCl溶液に滴下して反応させた。Na塩の約 $\frac{1}{3}$ 量を加えるまでは激しい発熱反応であり冷却しながら滴下反応を行つた。残量の添加時には激しい発熱反応にならないが最高発熱温度30℃になるように適宜冷却して反応を行つた。滴下終了後、引き続き1.4時間室温下での攪拌反応を行つた。次に反応完結のために溶媒を減圧下に3時間反応を行つた。反応終了後、溶媒のテトラヒドロフランを減圧下に留去し、次にトルエン1ℓを加えて再溶解し、更に水1ℓを加えて分液ロート中にて有機層の分液を行つた。有機層を5wt%水酸化ナトリウム水溶液1ℓで4回洗浄し、さらに、(1+9)HCl水溶液2ℓで1回洗浄し、最後に5wt%重曹水2ℓで洗浄した。

減圧下に酢酸エチルを留去した。次に残渣をメタノール300mlに溶解し水3ℓ中に投入し結晶析出させる工程を3回繰り返して減圧乾燥後、精製された生成物として淡茶色結晶194.2g(収率82%)を得た。残存塩素量は0.01%以下であり、融点は239℃であつた。

分析化学便覧(日本分析化学会編)有機編P316に記載されている無水酢酸およびビリジンによるアセチル化法によりOH(%)を定量したところ12.7%であつた(理論値12.9%、実験式 $N_3P_3(O\text{Ac})_6$ )。

第1図に生成物のIRチャート、第2図にGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)チャートを示す。IRチャートよりPN環及び水酸基を有するホスホニトリル酸エステルであることを確認し、またGPCチャートより重合体を含まない単一化合物であることが確認された。

#### 実施例2

この時の水層はpH試験紙で7~8であつた。有機層分液後に、無水硫酸マグネシウムで脱水処理し、トルエンを留去して茶カッ色の固体であるp-メトキシフェノキシホスホニトリル酸エステル285.8g(収率98%)を得た。残存塩素量は0.175%で、融点は103℃(文献値103~104℃)であつた。

上記方法にて得たp-メトキシフェノキシホスホニトリル酸エステル262.1g(0.9ユニットモル)とビリジン塩酸塩2080g(18モル)を、2ℓの4ツロフラスコに仕込み、徐々に昇温し、205~210℃で1時間反応を行つた。室温迄冷却後、水300mlを加えて反応生成物及び過剰のビリジン塩酸塩を溶解し、濃NaOH水溶液でpH6~7に反応溶液を調整した。次に酢酸エチル1ℓを用いて抽出を4回行つた後に抽出液を合せて、飽和芒硝水1ℓで4回洗浄し有機層を分液後、無水硫酸マグネシウムにより脱水処理後、減

参考例1の方法にて合成した結晶性ホスファゼンオリゴマー116g(3量体と4量体の成分比75:25)(1ユニットモル)を使用し実施例1と同様の方法により茶カッ色固体状のp-メトキシフェノキシ誘導体284.6g(収率97.8%)を得た。残存塩素量は0.093%で、融点は95~100℃であつた。上記により得たp-メトキシフェノキシホスホニトリル酸エステル262.1g(0.9ユニットモル)を使用した他は実施例1と同様の方法によりメチル基の除去を行つた。得られた生成物は淡茶色結晶で収量223.6g(収率85%)であつた。残存塩素量は0.01%以下であり、融点は220~225℃であり、水酸基含量は12.8%であつた。

#### 実施例3

参考例1にて合成したホスファゼンオリゴマー〔環状及び線状オリゴマー混合物〕116g(1ユニットモル)を使用した他は実施例1と同様の

方法によりp-メトキシフェノキシ誘導体を得た。収量は283.7g(収率97.5%)で、残存塩素量は0.15%で、茶カッ色の高粘稠体であつた。

上記により得たp-メトキシフェノキシホスホニトリル酸エステル262.1g(0.9ユニットモル)を使用した他は実施例1と同様の方法によりメチル基の除去を行つた。得られた生成物は淡茶色、高粘稠体で収量210.4g(収率80%)であつた。残存塩素量は0.01%以下であり、水酸基含量は12.7%であつた。

#### 実施例4

攪拌装置、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた2ℓの4ツ口フラスコに3量体116g(1ユニットモル)及びテトラヒドロフラン200gを仕込み溶液とした後に、別に調製したp-メトキシフェノールのNa塩のテトラヒドロフラン溶液(p-メトキシフェノール126.5g(1.1モル)、ナトリウム23g(1g-atom)、テトラ

HCl水溶液で酸性化処理後に5wt%重曹水で洗浄し、水層pH中性とした。次に有機層を分液し無水硫酸マグネシウムで脱水処理後にトルエンを留去し、茶カッ色油状の生成物257.6g(収率98.6%)を得た。残存塩素量は0.01%以下であつた。

上記反応で得たp-メトキシフェノキシ部分置換ホスホニトリル酸エステル261.2g(1ユニットモル)とビリジン塩酸塩1167.1g(10.1モル)を2ℓの4ツ口フラスコに仕込み、徐々に昇温し205~210℃で1時間反応を行つた。その後の操作は実施例1と同様に行ない茶色の樹脂状固体217.4g(収率88%)を得た。残存塩素量は0.01%以下であり、水酸基含量は6.8%であつた。第3図のGPCチャートより縮重合体を含んでいないことが明らかである。尚、 $N_8P_8C_{2.98}(O_4OCH_3)_{8.02}$ における理論水酸基含量は6.9%である。

ヒドロフラン400gより調製)を攪拌下に1時間かけて滴下反応させた。反応は激しい発熱反応であるので反応温度が30℃を越えないように適宜冷却して反応を行つた。滴下終了後に室温下でさらに反応を7時間行つた。該反応にて得られた部分置換体の残存塩素量は17.21%であり推定構造は $N_8P_8C_{2.98}(O_4OCH_3)_{8.02}$ である。

次に別に調製したナトリウムフェノラートのテトラヒドロフラン溶液(フェノール122.3g(1.3モル)、ナトリウム28.8g(1.2モル)、テトラヒドロフラン400gより調製)を最高発熱温度30℃に冷却制御しながら1時間かけて滴下した。次いで室温下で5時間、還流温度で3時間反応を行い反応を完結した。次にテトラヒドロフランを留去後にトルエン1ℓを加えて生成物を再溶解させ、水500mlを加えて水洗分液した。有機層を5%NaOH水溶液による洗浄及び2%NaOH水溶液による洗浄を各々1回行つた後に、(1+9)

#### 実施例5

実施例4と同じ仕込み量及び同様の反応操作で得たp-メトキシフェノキシ基の部分置換体 $[N_8P_8C_{2.98}(O_4OCH_3)_{8.02}]$ 反応溶液中に、別に調製した19.2%ナトリウムイソプロポキシドのイソプロパノール溶液(イソプロパノール400g、ナトリウム28.8g(1.2モル)より調製)を最高発熱温度30℃になるように冷却制御しながら1時間かけて滴下した。さらに室温下で5時間、還流温度で3時間反応を行つた。反応終了後の後処理は実施例4と同じ方法により行い、得られた生成物は黄色油状物で収量は207.6g(収率91.3%)で残存塩素量は0.02%であつた。

上記反応で得たp-メトキシフェノキシ部分置換ホスホニトリル酸エステル204.7g(0.9ユニットモル)とビリジン塩酸塩2102g(18.2モル)を3ℓの4ツ口フラスコに仕込み、徐々に昇温し205~210℃で1時間反応を行つた。そ



の後の操作は実施例1と同様に行ない茶色高粘稠体181.3g(収率85%)を得た。残存塩素量は0.01%以下であり、水酸基含量は7.9%であつた。

#### 実施例6

実施例4と同一の仕込み量及び同様の反応操作で得たp-メトキシフェノキシ部分置換体 $[\text{N}_3\text{P}_3\text{C}\ell_{2.98}(\text{O}\phi\text{OCH}_3)_{8.02}]$ 188.7g(0.9ユニットモル)とテトラヒドロフラン400gを攪拌機付き1ℓのオートクレーブに仕込み溶解させ、次いで液体アンモニア68gを加えて加圧下で室温で48時間反応を行つた。反応終了後に過剰のアンモニアを除き、生成した塩化アンモニウムを戸別後に母液中よりテトラヒドロフランを留去し、反応生成物として淡黄色の樹脂状固体152.8g(収率91.6%)を得た。残存塩素量は0.1%であつた。

上記反応で得たp-メトキシフェノキシ部分置

換後水層のpHが中性になるまで水洗を行つた。次に分液したトルエン溶液を無水硫酸マグネシウムにより脱水処理しトルエンを留去し、反応生成物として淡黄色の樹脂状固体219g(収率93.5%)を得た。残存塩素量は0.02%であつた。

#### 実施例8

実施例4と同様の方法で得たp-メトキシフェノキシ部分置換体 $[\text{N}_3\text{P}_3\text{C}\ell_{2.98}(\text{O}\phi\text{OCH}_3)_{8.02}]$ 183.7g(0.9ユニットモル)とテトラヒドロフラン400gを1ℓの反応器に仕込み、次いでジエチルアミン219.4g(3モル)を1時間かけて滴下反応させた。反応は発熱反応であつたので反応温度が30℃を越えないように冷却しながら反応を行つた。滴下終了後室温下で12時間、還流温度で7時間反応を行つて完結した。反応終了後ジエチルアミン塩酸塩を戸別後に、テトラヒドロフ

ラン及び過剰のジエチルアミンを留去し反応生成物として淡黄色樹脂状固体194.7g(収率90%)を得た。残存塩素量は0.21%であつた。

#### 実施例7

実施例4と同一の仕込み量及び同様の反応操作で得たp-メトキシフェノキシ部分置換体 $[\text{N}_3\text{P}_3\text{C}\ell_{2.98}(\text{O}\phi\text{OCH}_3)_{8.02}]$ 183.7g(0.9ユニットモル)とテトラヒドロフラン400gを1ℓの反応器に仕込み、次いでアニリン279.4g(3モル)を1時間かけて滴下反応させた。反応は発熱反応であつたので30℃を越えないように冷却しながら行つた。滴下終了後、室温で5時間、還流温度で3時間反応を行つて完結した。生成したアニリン塩酸塩を戸別後にテトラヒドロフラン及び過剰のアニリンを留去しトルエン1ℓを加えて再

物として淡黄色樹脂状固体194.7g(収率90%)を得た。残存塩素量は0.21%であつた。

#### 実施例9

攪拌装置、還流冷却器、温度計を備えた1ℓ反応器に実施例1で合成したヘキサ-p-ヒドロキシフェノキシホスホニトリル酸エステル78.9g(0.1モル)、エピクロルヒドリン555.2g(6モル)を仕込み加熱溶解させた。次に40%NaOH水溶液(NaOH:2.44g、0.061モル)を9.5~118℃で65分間かけて滴下した。反応を完結させるために同温度でさらに15分間反応を行つた。反応終了後にエピクロルヒドリン及び水を留去し、残渣にクロロホルム1ℓを加えて再溶解し、水1ℓを加えて水洗を2回行つた。分液した有機層は無水硫酸マグネシウムにより脱水後クロロホルムを留去し、赤カッ色の樹脂状固体103g(収率91.5%)を得た。

第4図のIRチャート及び第5図の $^1\text{H-NMR}$

チャートからエポキシ基を有するホスホニトリル酸エステルであることが明らかとなり、また第6図のGPC分析の結果、 $N_3P_3(O\text{---}OCH_2CH\text{---}CH_2)_6$ を主成分とする生成物であることが判明した。

#### 実施例 10

実施例9で用いたと同様の反応装置を使用し、実施例4で合成した部分置換p-ヒドロキシフェノキシ誘導体75.6g (0.1モル)、エピクロルヒドリン277.6g (3モル)及び水10mlを仕込み、加熱溶解後、ペレット状の水酸化ナトリウム12.4g (0.31モル)を80～95℃で10分間で添加した。添加後90～95℃で40分間反応を続行した。反応終了後の諸操作は実施例9と同様に行ない、赤カッ色の樹脂状固体85.3g (収率93.7%)を得た。

第7図のIRチャート及び第8図の $^1H$ -NMRチャートよりエポキシ基を有するホスホニトリル酸エステルであることが明らかとなり、また第9

図のGPC分析の結果、重付加物の少ない混合物であることが明らかとなった。

#### 実施例 11

実施例1においてp-メトキシフェノールに代えてo-メトキシフェノールを使用した他は同様の方法にて反応を行つた。その結果茶カッ色の固体であるo-メトキシフェノキシホスホニトリル酸エステル284.1g (収率97.4%)を得た。残存塩素量は0.15%で、融点は98～100℃であつた。上記方法にて得たo-メトキシフェノキシホスホニトリル酸エステル262.1g (0.9ユニットモル)とビリジン塩酸塩2080g (18モル)を用いて実施例1と同様の方法にてヒドロキシ化反応を行つた。その結果、淡茶色結晶193.1g (収率81.5%)を得た。残存塩素量は0.01%以下であり、融点は235℃であつた。アセチル化法によりOH(%)を定量したところ12.6%であつた。

#### 図面の簡単な説明

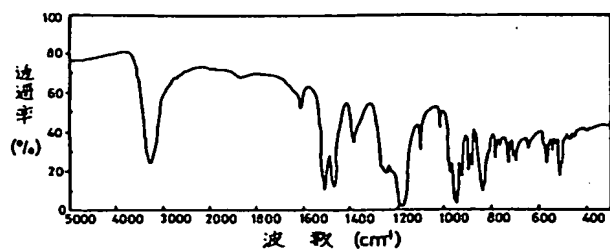
第1、4、7図は本発明目的物のIRチャート、第2～3、6、9図はGPCチャート及び第5、8図は $^1H$ -NMRチャートである。

(以上)

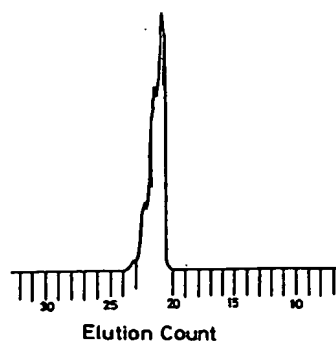
特許出願人 大塚化学薬品株式会社

代理人 井理士 田 村 巖

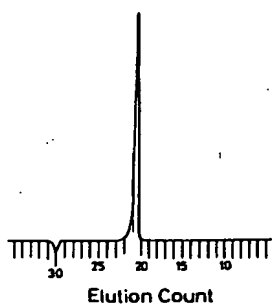
第 1 圖



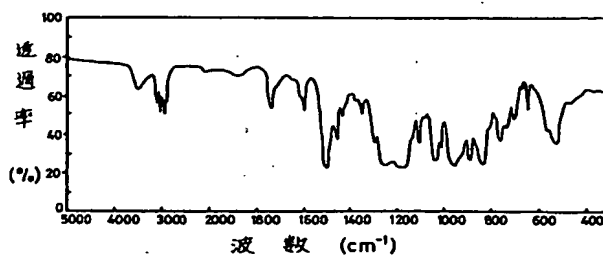
第 3 圖



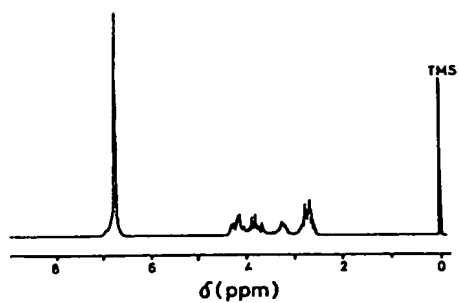
第 2 圖



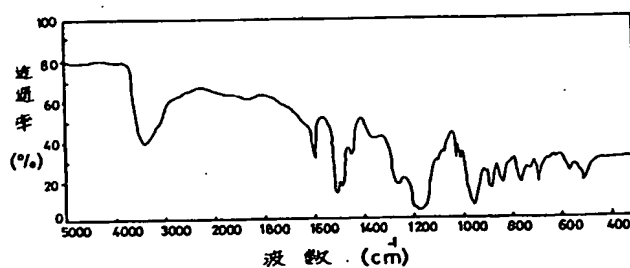
第 4 圖



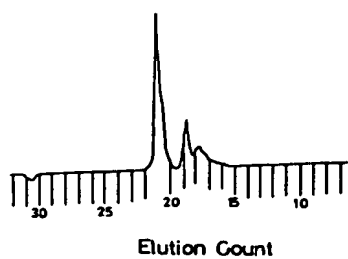
第 5 圖



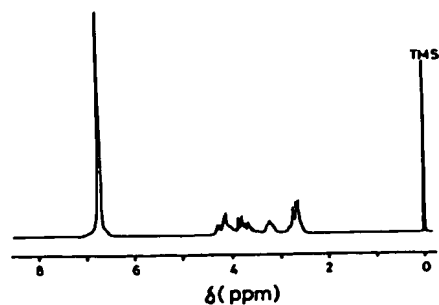
第 7 圖



第 6 圖



第 8 圖



第 9 圖

